

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-130778
(P2004-130778A)

(43)公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51)Int.C1.⁷

B44C 1/175

F 1

B44C 1/175

D

テーマコード(参考)
3B005

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 15 頁)

(21)出願番号	特願2003-204478 (P2003-204478)	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成15年7月31日 (2003.7.31)	(71)出願人	392036821 日本デコール株式会社 神奈川県相模原市淵野辺2-25-12
(31)優先権主張番号	特願2002-232929 (P2002-232929)	(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
(32)優先日	平成14年8月9日 (2002.8.9)	(72)発明者	有賀 利郎 千葉県千葉市緑区あすみが丘7-33-1 2
(33)優先権主張国	日本国 (JP)	(72)発明者	永田 寛知 千葉県佐倉市石川635-7
		(72)発明者	古田 秀幸 千葉県千葉市若葉区大宮台4-15-11 最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化樹脂層を有する成形品の製造方法及び水圧転写装置

(57)【要約】

【課題】水圧転写による優れた光沢と表面平滑性を有する硬化樹脂層を有する成形品の製造方法、該製造方法に適した水圧転写用水槽および水圧転写用装置を提供する。

【解決手段】水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムと、前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な疎水性の転写層を有し、前記転写層が活性エネルギー線照射で硬化可能な硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムを水圧転写して水圧転写体を製造する方法であって、前記被転写体に前記転写層を水圧転写後であって、前記支持体フィルム除去前に活性エネルギー線を照射して、前記硬化性樹脂層の一部を硬化させ、更に支持体除去後に最終硬化状態にするための硬化を行うことを特徴とする水圧転写体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムと、前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な疎水性の転写層を有し、前記転写層が活性エネルギー線照射で硬化可能な硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムを、前記転写層を上にして水に浮かべ、前記水圧転写フィルムに被転写体を押し付け、有機溶剤によって活性化させた前記転写層を前記被転写体に転写した後、前記被転写体に転写された前記水圧転写フィルムから前記支持体フィルムを除去した後、活性エネルギー線を照射して、転写された硬化性樹脂層を硬化させる水圧転写体の製造方法であって、
前記被転写体に前記転写層を水圧転写後であって、前記支持体フィルム除去前に活性エネルギー線を照射して、前記硬化性樹脂層の一部を硬化させる工程を有することを特徴とする水圧転写体の製造方法。
10

【請求項 2】

前記硬化性樹脂層の一部を硬化させる工程で照射する活性エネルギー線の照射強度が、前記硬化性樹脂層を硬化させるのに要する活性エネルギー線の照射強度の 0.1% ~ 40% である請求項 1 記載の硬化樹脂層を有する水圧転写体の製造方法。

【請求項 3】

前記転写層が前記硬化性樹脂層と、印刷インキ皮膜または塗料皮膜からなる装飾層で構成される請求項 1 または 2 に記載の硬化樹脂層を有する水圧転写体の製造方法。

【請求項 4】

前記硬化性樹脂層の一部を硬化させる工程が、水中にある水圧転写体に、活性エネルギー線を照射して前記硬化性樹脂層の一部を硬化させる請求項 1 又は 2 に記載の硬化樹脂層を有する水圧転写体の製造方法。
20

【請求項 5】

前記水槽が底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有し、前記窓を通して、水中にある前記水圧転写体に活性エネルギー線を照射する請求項 4 に記載の水圧転写体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 記載の水圧転写体の製造方法に用いる活性エネルギー線照射用の窓を有する水槽であって、水圧転写を行う水圧転写用区域と水圧転写体に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射用区域を有し、前記水圧転写用区域と活性エネルギー線照射用区域との間に活性エネルギー線遮蔽板が設けられている水圧転写用水槽。
30

【請求項 7】

活性エネルギー線照射用の窓を有する水圧転写用水槽と、前記窓を通して水圧転写用水槽内の水圧転写体に活性エネルギー線を照射可能な活性エネルギー線照射装置とを備えた水圧転写装置。

【請求項 8】

水圧転写用水槽が水圧転写を行う水圧転写用区域と水圧転写体に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射用区域を有し、前記水圧転写用区域と活性エネルギー線照射用区域との間に活性エネルギー線遮蔽板が設けられている請求項 8 に記載の水圧転写用装置
40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水圧転写により硬化樹脂層が転写された成形品である水圧転写体の製造方法、前記製造方法に適した水圧転写用水槽、及び水圧転写装置に関する。本発明の水圧転写体製造方法、水圧転写用水槽及び水圧転写装置は、意匠性と表面強度を要求される家庭電化製品や自動車部材などの装飾成形品の製造に特に有用である。

【0002】

【従来の技術】

水圧転写法は意匠性に富む装飾層を複雑な三次元形状の成形品に付与できる方法であるが、水圧転写後にさらに水圧転写した装飾層に硬化性樹脂を保護層としてスプレー塗装する必要がある。このため、水圧転写法による成形品の製造は、製造工程が煩雑であると共に水圧転写設備の他に塗装設備も必要であることからコスト高であり、水圧転写法で製造される成形品は高級品に限られていた。

【0003】

この煩雑さとコスト高を解消するために、水圧転写法によって、被転写体に硬化性樹脂層を装飾層と共に転写する試みがなされており、例えば、特開昭64-22378号公報には、電離放射線の照射または熱で硬化する樹脂塗工層を有する水圧転写用シートと該水圧転写用シートを用いて、被転写体に未硬化状態の塗工層および装飾層を転写し、次いで水溶性もしくは水膨潤性の支持体フィルムを水洗で除去した後、電離放射線または熱で該塗工層を硬化させる、硬化樹脂層を有する成形品（水圧転写体）の製造方法が開示されている。しかし、得られた成形品は、硬化性樹脂層を塗装した成形品に比べて、その光沢や表面平滑性が低いという問題点があった。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、水圧転写による優れた光沢と表面平滑性を有する硬化樹脂層を有する成形品の製造方法、該製造方法に適した水圧転写用水槽および水圧転写用装置を提供することにある。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、水圧転写体上の支持体フィルムを水洗して除去する際に、転写された未硬化の硬化性樹脂層に微細な水洗痕が生じ、得られる成形体の光沢と表面平滑性が著しく低下することを見出した。

30

【0006】

すなわち硬化性樹脂層は、未硬化状態では、表面硬度が非常に低く、わずかな水流でも表面に水流による痕残りが生じる。したがって、水洗に十分耐えるだけの表面硬度に水溶性支持体を除去する前に硬化させる必要がある。一方、ここで過度に硬化させると、硬化性樹脂には活性剤が残留しているため、硬化性樹脂の急激な硬化によりシワやクラックが発生したり、表面の硬化によって、後の乾燥工程で十分に活性剤を除去できないといった問題が発生する。そこで、本発明者らは硬化性樹脂層を含む転写層を水圧転写した後、水圧転写体上の支持体フィルムを除去する前に活性エネルギー線照射を行い、硬化性樹脂層の一部を硬化させることにより、支持体フィルム除去による硬化性樹脂層表面の荒れ発生を抑制し、さらに第2照射工程で最終硬化レベルにまで硬化させる活性エネルギー線量を照射することにより、塗装並みの光沢と表面平滑性を有する成形品が得られることを見出し、さらに、該製造方法に適した水圧転写用水槽と水圧転写装置を見いだすことにより本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムと、前記支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な疎水性の転写層を有し、前記転写層が活性エネルギー線照射で硬化可能な硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムを、前記転写層を上にして水に浮かべ、前記水圧転写フィルムに被転写体を押し付け、有機溶剤によって活性化させた前記転写層を前記被転写体に転写した後、前記被転写体に転写された前記水圧転写フィルムから前記支持体フィルムを除去した後、活性エネルギー線を照射して、転写された硬化性樹脂層を硬化させる水圧転写体の製造方法であって、

前記被転写体に前記転写層を水圧転写後であって、前記支持体フィルム除去前に活性エネルギー線を照射して、前記硬化性樹脂層の一部を硬化させる工程を有することを特徴とする水圧転写体の製造方法を提供する。

【0008】

50

また、本発明は、

水槽の底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有することを特徴とする水圧転写用水槽を提供する。

また、本発明は、

水槽の底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有する水圧転写用水槽と、前記窓を通して水圧転写用水槽内の水圧転写体に活性エネルギー線を照射可能な活性エネルギー線照射装置とを備えた水圧転写装置を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる水圧転写用フィルムは、水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムと前記支持体フィルム上に設けられた有機溶剤に溶解可能な疎水性の転写層から成り、前記転写層は前記支持体フィルム上に設けられた透明な活性エネルギー線硬化性樹脂層と該活性エネルギー線硬化樹脂層上に設けられていても良い装飾層とからなる。
10

【0010】

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルム（以下、支持体フィルムと略す）としては、例えば、PVA（ポリビニルアルコール）、ポリビニルビロリドン、アセチルセルロース、ポリアクリルアミド、アセチルブチルセルロース、ゼラチン、にかわ、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のフィルムが使用できる。なかでも一般に水圧転写用フィルムとして用いられているPVAフィルムが水に溶解し易く、入手が容易で、硬化性樹脂層の印刷にも適しており、特に好ましい。また、用いる支持体フィルムの厚みは10～200μm程度が好ましい。
20

【0011】

水圧転写用フィルムの転写層は、活性エネルギー線照射で硬化可能な硬化性樹脂層（以下、硬化性樹脂層と略す）を有する。転写層は該硬化性樹脂層と共に該硬化性樹脂層上に設けた印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層（以下、装飾層と略す）を有していても良い。

【0012】

水圧転写体の装飾層の意匠性が良く発現できることから、硬化性樹脂層は透明であることが好ましい。但し、水圧転写体の要求特性によるが、基本的に得られる水圧転写体の装飾層の色や柄が透けて見えれば良く、硬化性樹脂層は完全に透明であることを要せず、透明30から半透明なものまでを含む。また、着色されていてもよい。

【0013】

硬化性樹脂層は、硬化前であっても常温で皮膜を形成し、活性エネルギー線照射で硬化可能な樹脂を含有するものであり、具体的には下記の（1）と（2）が挙げられる。

（1）活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層。

（2）活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層。

【0014】

次に、硬化性樹脂層の上記具体的構成（1）と（2）について説明する。

（1）活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層

活性エネルギー線硬化性樹脂は、1分子中に活性エネルギー線によって硬化可能な重合性40基や構造単位を有するオリゴマーとポリマーである。ここでいう活性エネルギー線とは紫外線と電子線であり、これらにより硬化するオリゴマーとポリマーはいずれも使用可能であるが、特に紫外線硬化性樹脂が好適である。

紫外線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

【0015】

活性エネルギー線によって硬化可能な重合性基や構造単位は、例えば、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレイミド基などの重合性不飽和二重結合を有する基や構造単位が挙げられ、なかでも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。なかでも、1分子中に3つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する活性エネルギー50

線硬化性のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。より具体的には、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する質量平均分子量が300~1万、より好ましくは300~5000の活性エネルギー線硬化性のオリゴマーまたはポリマーが好ましく用いられる。

【0016】

(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーまたはポリマーは、塗料用樹脂として使用されるものであれば問題なく使用することができ、具体例を挙げれば、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリアクリル(メタ)アクリレート、エボキシ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でもポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートおよびエボキシ(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。
10

【0017】

なかでも、ポリオール、水酸基含有(メタ)アクリレートおよびポリイソシアネートの反応生成物として得られるポリウレタン(メタ)アクリレートが表面特性に優れることから好ましく、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する質量平均分子量が300~1万、より好ましくは300~5000の紫外線硬化型のポリウレタン(メタ)アクリレートが活性エネルギー線硬化性樹脂として特に好ましく用いられる。

【0018】

これらの活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層には、必要に応じて慣用の光重合開始剤や光増感剤が含まれて良い。光重合開始剤の代表的なものとしては、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインイソプロビルエーテルの如きベンゾイン系化合物；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物；2,4-ジメチルチオキサントンの如きチオキサントン系化合物；4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系化合物；ポリエーテル系マレイミドカルボン酸エステル化合物などが挙げられ、これらは併用して使用することもできる。
20

【0019】

光重合開始剤の使用量は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に対して、通常、0.1~1.5質量%、好ましくは0.5~8質量%である。光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルの如きアミン類が挙げられる。さらに、ベンジルスルホニウム塩やベンジルピリジニウム塩、アリールスルホニウム塩などのオニウム塩は、光カチオン開始剤として知られており、これらの開始剤を用いることも可能であり、上記の光重合開始剤と併用することもできる。
30

【0020】

(2) 活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層
活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層は上述した活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む。非重合性の熱可塑性樹脂を活性エネルギー線硬化性樹脂と併せて用いることは硬化性樹脂層の粘着性低減とガラス転移温度(T_g)の向上および硬化性樹脂層の凝集破壊強度の向上に極めて効果的である。但し、硬化性樹脂層に含まれる熱可塑性樹脂の量が多いと硬化性樹脂の硬化反応を阻害するので、硬化性樹脂層の全樹脂量100質量部に対して熱可塑性樹脂は70質量部を超えない範囲で添加することが好ましい。
40

【0021】

非重合性の熱可塑性樹脂は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に相溶できるものであり、具体例としては、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステルなどが挙げられる。これらはホモポリマーまたは複数のモノマーが共重合したものであって良い。

なかでも、ポリスチレンおよびポリメタアクリレートは、 T_g が高く硬化性樹脂層の粘着性低減に適しているために好ましく、特にポリメチルメタアクリレートを主成分としたポリメタアクリレートが透明性、耐溶剤性および耐擦傷性に優れる点で好ましい。

【0022】

また、熱可塑性樹脂の分子量と T_g は塗膜形成能に大きな影響を与える。硬化性樹脂の流動性を抑制し、かつ硬化性樹脂層の有機溶剤による活性化を容易にするために、熱可塑性樹脂の質量平均分子量は好ましくは3,000~40万、より好ましくは1万~20万であり、 T_g は好ましくは35℃~200℃、より好ましくは35℃~150℃である。 T_g が35℃付近の比較的低い T_g を有する熱可塑性樹脂を用いる場合は、熱可塑性樹脂の質量平均分子量は10万以上であることが好ましい。

10

【0023】

活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層としては、これらのなかでも、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する質量平均分子量300~1万、より好ましくは300~5000である活性エネルギー線硬化性樹脂と、この活性エネルギー線硬化性樹脂に相溶する T_g が35℃~200℃、好ましくは35℃~150℃で、質量平均分子量が3000~40万、好ましくは1万~20万である非重合性の熱可塑性樹脂を含有する硬化性樹脂層が好ましい。さらに、前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン(メタ)アクリレートであり、非重合性の熱可塑性樹脂がポリメタアクリレート、特にポリメチルメタアクリレートである硬化性樹脂層がとりわけ好ましい。

20

【0024】

次に、装飾層について説明する。

装飾層の形成に用いる印刷インキまたは塗料は、有機溶剤によって活性化されることにより、被転写体に転写層を転写する際に十分な柔軟性が得られることが好ましく、特にグラビア印刷インキが好ましい。また絵柄のない着色層を塗工によって形成することもできる。

【0025】

印刷インキまたは塗料に用いるワニス用樹脂は、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂(塩ビ、酢ビ共重合樹脂)、ビニリデン樹脂(ビニリデンクロライド、ビニリデンフルオネート)、エチレン-ビニルアセテート樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレン-アクリル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

30

【0026】

装飾層中の着色剤は、顔料が好ましく、無機系顔料、有機系顔料のいずれも使用が可能である。また、金属切削粒子のペーストや蒸着金属膜から得られる金属細片を顔料として含んだ金属光沢インキの使用も可能である。これらの金属としては、アルミニウム、金、銀、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロームおよびステンレス等が好ましく用いられる。これらの金属細片は、分散性、酸化防止やインキ層の強度向上のためにエポキシ樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、ニトロセルロース等のセルロース誘導体で表面処理されていても良い。

40

【0027】

装飾層の形成方法は、グラビア印刷の他にオフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷などを用いることができる。装飾層の乾燥膜、インクジェット印刷、熱転写印刷などを用いることができる。装飾層の乾燥膜厚は0.5~15μmであることが好ましく、更に好ましくは1~7μmである。

【0028】

なお、意匠性、展延性を阻害しない限り、活性エネルギー線硬化性樹脂層および装飾層中に消泡剤、沈降防止剤、顔料分散剤、流動性改質剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤などの慣用の各種添加剤を加えても構わない。

50

【0029】

また、本発明の製造方法に用いる水圧転写用フィルムは、転写層上に転写層との界面で剥離可能な剥離性フィルムを有する水圧転写用フィルムであっても良い。転写層上に転写層との界面で剥離可能な剥離性フィルムを有する水圧転写用フィルムは、ブロッキングが抑制され、保存安定性に優れる。水圧転写に際しては剥離性フィルムを剥離した後、従来の水圧転写用フィルムと同様に用いられる。

【0030】

活性エネルギー線硬化性樹脂層または活性エネルギー線硬化性樹脂層と装飾層とから成る転写層は、水圧転写される前に散布される有機溶剤で活性化され、十分に可溶化もしくは柔軟化されることが必要である。ここで言う活性化とは、転写層に有機溶剤からなる活性化剤を塗布または散布することにより、転写層を構成する樹脂を完全には溶解せずに可溶化させ、水圧転写に際して親水性の支持体フィルムから疎水性の転写層の剥離を容易にすると共に、転写層に柔軟性を付与することにより転写層の被転写体の三次元曲面への追従性と密着性を向上させることを意味する。この活性化は、転写層を水圧転写用フィルムから被転写体へ転写する際に、これらの転写層が柔軟化され、被転写体の三次元曲面へ十分に追従できる程度に行われば良い。活性化剤による転写層の活性化は、水圧転写用フィルムを水に浮かべた後に行なっても良いし、水に浮かべる前に行なっても良い。

10

【0031】

活性化剤は、従来の水圧転写に用いる活性化剤と同様な有機溶媒を用いることができ、具体的には、トルエン、キシレン、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトールアセテート、カルビトール、カルビトールアセテート、セロソルブアセテート、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、イソブチルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブタノール、ソルフィットアセテートなど及びそれらの混合物が挙げられる。

20

【0032】

活性化剤中に印刷インキ又は塗料と成形品との密着性を高めるために、若干の樹脂成分を含ませてもよい。例えば、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂といった、インキのバインダーに類似の構造のものを1~10%含ませることによって密着性が高まることがある。

【0033】

水圧転写を行う水槽中の水は、転写の際に水圧転写用フィルムの転写層を被転写体の三次元曲面に密着させる水圧媒体として働く他、支持体フィルムを膨潤または溶解させるものであり、具体的には、水道水、蒸留水、イオン交換水などの水で良く、また用いる支持体フィルムによっては、水にホウ酸等の無機塩類を10%以下、またはアルコール類を50%以下溶解させてもよい。但し、活性エネルギー線照射を水中にある水圧転写体に対して行なう場合には、活性エネルギー線の照射効果が損なわれないよう、水槽の水が透明であることが好ましい。

30

【0034】

本発明の製造方法は、従来の水圧転写方法と同様に、水槽内の水中で被転写体に転写層を水圧転写した後、得られた水圧転写体上の支持体フィルムを除去する前に活性エネルギー線照射により、転写された活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも一部を硬化させ、次いで得られた水圧転写体上の支持体フィルムを除去することを特徴とする。

40

以下に、本発明の製造方法の概略を記載する。

【0035】

(1) 水圧転写用フィルムを支持体フィルムを下にして水圧転写用の水槽内の水に浮かべ、前記支持体フィルムを水で溶解もしくは膨潤させる。

(2) 水圧転写用フィルムの転写層に有機溶媒を噴霧することにより転写層を活性化させる。なお、この活性化は、水圧転写用フィルムを水に浮かべる前に、転写層に有機溶媒を塗布または噴霧することにより行なってもよい。

(3) 前記水圧転写用フィルムの転写層に被転写体を押しつけながら、前記被転写体と水圧転写用フィルムを水中に沈めて行き、水圧によって前記転写層を前記被転写体に密着さ

50

せて被転写体へ転写する。

(4) (第 1 段硬化工程) 得られた水圧転写体に活性エネルギー線を照射して、前記水圧転写体の活性エネルギー線硬化性樹脂層の少なくとも一部を硬化させる。

(5) 前記水圧転写体上に残存する支持体フィルムを水洗等により除去する。

(6) (第 2 段硬化工程) 前記水圧転写体を乾燥させ、さらに活性エネルギー線を照射して、前記水圧転写体の活性エネルギー線硬化性樹脂層を完全に硬化させる。

【 0 0 3 6 】

上記 (4) (第 1 段硬化工程) での活性エネルギー線照射は、水圧転写体を水から取りだして行っても、水中にある水圧転写体に活性エネルギー線を照射 (以後、水中照射と称する) して行ってもよい。前者では、水圧転写体を水槽から引き上げる際に、支持体フィルムが重力によって水圧転写体の一部に偏り、活性エネルギー線硬化性樹脂層の表面に瘤みを作ることがある。これに対して、後者の水中にある水圧転写体に活性エネルギー線を照射する方法では、活性エネルギー線硬化性樹脂層に一様の水圧がかかっているため、活性エネルギー線硬化性樹脂層が平滑な状態で活性エネルギー線を照射することができ、硬化樹脂層の表面平滑性が高く、より優れた鮮映性を有する水圧転写体を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

上記 (4) (第 1 段硬化工程) での活性エネルギー線の照射量として、活性エネルギー線硬化性樹脂層の最終硬化に必要なエネルギー線量を照射してしまうと、活性剤を含んだ活性エネルギー線硬化性樹脂層が溶剤などを含んだまま一気に硬化し、硬化性樹脂層の表面に凹凸が生じたり、クラックが生じやすい。このため、上記 (4) (第 1 段硬化工程) での活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線硬化性樹脂層の表面に凹凸を生じず、かつ支持体フィルムを水洗などで除去により水洗い痕ができない程度の硬化度に抑えることが好ましい。活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線硬化性樹脂層の最終硬化に必要な活性エネルギー線照射量の 40 % 以下が好ましく、より好ましくは 0. 1 % ~ 25 % である。ここでいう最終硬化とは、最終塗膜が所望の物性値 (たとえば鉛筆硬度 F) に達する最低限の照射による硬化レベルを示すものであり、反応性基が完全消失するレベルを示すものではない。この硬化レベルに達する照射量の 40 % 以上の照射量では、一般的に溶剤含有による硬化過多で上記欠陥が生じやすい。また、0. 1 % 以下では、水流による水洗時の水洗痕が生じやすい。

また、所望の物性値を得るために、さらに過剰の照射を必要とする場合には、上記の範囲 30 の限りでなく、その場合は、0. 5 mJ / cm² 以上 100 mJ / cm² 以下の範囲で第 1 段硬化工程を行うことにより、水洗痕やクラックなどの欠陥のない表面状態を得ることができる。すなわち、この段階での硬化はいわゆる半硬化の状態であることが好ましい。この後、水圧転写体から支持体フィルムを除去し、該水圧転写体を乾燥させて活性剤を除去した後、さらに、前記水圧転写体に活性エネルギー線を照射して、水圧転写体の活性エネルギー線硬化性樹脂層を更に最終硬化状態まで硬化させる。

【 0 0 3 8 】

活性エネルギー線硬化性樹脂層が UV 硬化型樹脂組成物からなる場合は、支持体フィルムを水洗などで除去しても、凹凸が生じにくい程度に活性エネルギー線硬化性樹脂層を硬化させるためには、活性エネルギー線硬化性樹脂層を構成する樹脂組成物に、表面硬化特性に優れた光重合開始剤を用いることも好ましい。具体的には、350 nm 以下の短波長側で光重合開始剤として有効に働くアセトフェノン誘導体が挙げられる。また、最終的に活性エネルギー線硬化性樹脂層を最終硬化状態まで硬化させることが必要であるから、上記の表面硬化特性に優れた開始剤と共に、深部硬化性に優れた光重合開始剤、例えば、400 nm 以上の長波長側で有効に働く光重合開始剤であるフォスフィンオキサイドやアントラキノン誘導体などを併用することがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

活性エネルギー線の光源を適宜、選択することも有効であり、水銀灯のような短波長 UV 光源を用いることが表面硬化には有利であり、支持体フィルム除去後の完全硬化のための UV 照射には、内部硬化に優れた長波長光源のメタルハライドランプを光源として用いる 50

ことが好ましい。

【0040】

水圧転写体に対する活性エネルギー線の照射は、水圧転写用水槽の開放された上方から、水中または水上に取り出した水圧転写体に対して行う方法であって良い。しかし、活性エネルギー線硬化性樹脂層は、水圧転写用水槽の開放された水面上方から見て、水圧転写体の下部に位置するので、該活性エネルギー線硬化性樹脂層に水圧転写用水槽の開放された上方から活性エネルギー線を効果的に照射するためには、水圧転写体を水中もしくは水上で活性エネルギー線照射に適した角度まで回転させる必要があり、被転写体を水中に押し入れる機器などを用いて該水圧転写体を回転させて、活性エネルギー線を照射することができる。この方法では、水圧転写体の真下部分は、なお活性エネルギー線を照射しにくい 10 が、水圧転写用水槽内に複数の活性エネルギー線の反射鏡を配置することにより、該底部にも活性エネルギー線を照射することができる。

【0041】

より好ましい活性エネルギー線の照射方法は、水圧転写用水槽として、底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有する水槽を用い、前記活性エネルギー線照射用の窓を通して、水中にある水圧転写体に活性エネルギー線を照射する方法である。この場合、上記窓は光透過性材料からなるものが好ましい。また、必要に応じて、水圧転写体を水中で回転させることや、水圧転写用水槽内に反射鏡を配置することにより、活性エネルギー線照射の効率を高めることができる。前記の窓は耐水性構造とすることは必須であるが、その大きさは目的とする水圧転写体の大きさや形状に応じて適宜、設定すればよい。 20

【0042】

本発明は、上述した水圧転写による硬化樹脂層を有する成形品の製造方法に適した、底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有することを特徴とする水圧転写用水槽を提供する。前記窓用の材料としては、活性エネルギー線が透過すれば特に制限はないが、ガラス、石英または透明樹脂などの活性エネルギー線の透過率が高い素材が好ましい。

【0043】

本発明の水圧転写用水槽は、水圧転写を行う水圧転写用区域と水圧転写体に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射用区域を有し、前記活性エネルギー線照射用区域の水槽の底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓が備えられた水槽が好ましい。本発明の水圧転写用水槽は、さらに好ましくは、上記の窓を備えた上に、前記水圧転写用区域と活性エネルギー線照射用区域との境界に水圧転写体に活性エネルギー線を照射する際に、水圧転写前の水圧転写用フィルムに活性エネルギー線が照射されるのを防止するための活性エネルギー線遮蔽板が設けられている水槽である。 30

【0044】

前記遮蔽板は、活性エネルギー線照射区域で照射した活性エネルギー線が転写前または転写中の水圧転写用フィルムの活性エネルギー線硬化性樹脂層を硬化させないように遮る仕切り板であり、水圧転写体が水圧転写用区域から活性エネルギー線照射用区域に移送された際に、水圧転写体の移送と連動して電動で閉じられてもよいし、活性エネルギー線照射用区域に移送された水圧転写体に活性エネルギー線が照射される際に、照射に先だって電動で閉じられてもよい。また、可動式であっても、固定式であっても良い。水圧転写体に活性エネルギー線が照射された後は、水圧転写体は支持体フィルムを除去するために、水圧転写用水槽から外部に移送され、同時に前記遮蔽板が開かれて、次の被転写体が水圧転写用区域に移送されると共に、新たな水圧転写体が水圧転写用区域から活性エネルギー線照射用区域に移送されることにより連続的に水圧転写体の製造が可能である。 40

【0045】

可動式の遮蔽板は、水中で水圧転写体に活性エネルギー線を照射する場合は、水圧転写用フィルムの進行方向に対して直角な水槽の横方向の断面幅と水圧転写用水槽の上部から底部までの縦長さを有し、水圧転写用フィルムの進行方向に対して直角に設けられた一枚板からなり、水槽壁面に沿って垂直方向に上下に可動できて、水圧転写用区域への活性エネ 50

ルギー線を遮断できるものでよい。

【0046】

さらに、必要に応じて水槽上部を、活性エネルギー線を遮蔽できるフィルムなどで遮蔽してもよい。前記遮蔽板の材質は用いる活性エネルギー線を遮蔽できればよく、特に制限されないが、水槽中の水や溶解している成分で腐食しない材質であることが好ましい。

【0047】

本発明の水圧転写装置は、上述の水槽の底と壁の少なくとも一部に活性エネルギー線照射用の窓を有する水圧転写用水槽と、前記窓を通して水圧転写用水槽内の水圧転写体に活性エネルギー線を照射可能な活性エネルギー線照射装置を備えた水圧転写装置である。さらに、好ましくは、水圧転写用水槽が上述の水圧転写を行う水圧転写用区域と水圧転写体に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射用区域を有し、前記水圧転写用区域と活性エネルギー線照射用区域との境界に、水圧転写体に活性エネルギー線を照射する際に、水圧転写前の水圧転写用フィルムに活性エネルギー線が照射されるのを防止する遮蔽板が設けられている水圧転写用水槽である水圧転写用装置である。また、前記活性エネルギー線照射装置に、さらに前記可動式の遮蔽板と連動したシャッターを備えることも好ましい。このシャッターによって照射線量の制御も可能となる。

10

【0048】

水圧転写体からの支持体フィルムの除去は、従来の水圧転写方法と同様に水流で支持体フィルムを溶解もしくは剥離して除去する。次いで、水圧転写体を乾燥させた後に、さらに活性エネルギー線照射を行い、前記活性エネルギー線硬化性樹脂層を最終硬化状態まで硬化させる。

20

【0049】

本発明の製造方法が適用できる被転写体は、その表面に硬化性樹脂層や装飾層を十分に密着させられるものが好ましく、必要に応じて被転写体表面にプライマー層を設ける。プライマー層を形成する樹脂は、プライマー層として慣用の樹脂を特に制限なく用いることができ、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。また、密着性の良好なA B S樹脂やS B Sゴムなどの溶剤吸収性の高い樹脂成分からなる被転写体にはプライマー層を設けることは不要である。被転写体の材質は、必要に応じて防水加工を施すことにより水中に沈めても形状が崩れない防水性があれば、金属、プラスチック、木材、パルプモールド、ガラス等のいずれであっても良く特に限定されない。

30

【0050】

本発明の製造方法により製造される水圧転写体の具体例としては、テレビ、ビデオ、エアコン、ラジオカセット、携帯電話、冷蔵庫等の家庭電化製品；パソコンコンピューター、ファックスやプリンター等のOA機器；ファンヒーターやカメラなどの家庭製品のハウジング部分；テーブル、タンス、柱などの家具部材；バスタブ、システムキッチン、扉、窓枠などの建築部材；電卓、電子手帳などの雑貨；自動車内装パネル、自動車やオートバイの外板、ホイールキャップ、スキーキャリヤ、自動車用キャリアバッグなどの車内外製品；ゴルフクラブ、スキー板、スノーボード、ヘルメット、ゴーグルなどのスポーツ用品；広告用立体像、看板、モニュメントなどが挙げられ、曲面を有しつつ意匠性を必要とする成形品に特に有用に用いられ、極めて広い分野で使用可能である。

40

【実施例】

以下に、実施例をもって、本発明を具体的に説明するが、これらに何ら制限されるものではない。

【0051】

(水圧転写体の試験方法)

各実施例及び比較例で得られたサンプルを用いて下記の各種物性試験を行った。

【0052】

(表面光沢評価)

J I S - K 5 4 0 0 「7. 6 鏡面光沢度」に従い、60°鏡面光沢度を測定した。

【0053】

50

(耐引抜き傷性)

J I S - K 5 4 0 1 「塗膜用鉛筆引き抜き試験機」を用いて塗膜強度を測定した。芯の長さは3mm塗膜綿との角度45度、荷重1Kg、引き抜き速度0.5mm/分、引き抜き長さ3mm、使用鉛筆は三菱ユニとした。

【0054】

(耐溶剤試験)

メチルエチルケトン(MEK)を含ませた脱脂綿で1Kgの加重でラビング試験機にかけた。

【0055】

(参考例1) (活性エネルギー線硬化性樹脂組成物A1の調製)

10 ペンタエリスリトール2モル当量とヘキサメチレンジイソシアネート7モル当量とヒドロキシエチルメタクリレート6モル当量を60℃で反応して得られる平均6官能ウレタンアクリレート(質量平均分子量890、略称:UA1)65部とロームアンドハース社製のアクリル樹脂、商品名パラロイドA-11(Tg100℃、質量平均分子量125,000)35部とチバガイギー社製光重合開始剤イルガキュア184(アセトフェノン系光重合開始剤)を全樹脂量に対して3%、チバガイギー社製光重合開始剤イルガキュア819(オスフインオキサイドを全樹脂量に対して1%を有機溶剤(酢酸エチル:メチルエチルケトン1:1)に溶解し、固形分量が40質量%になるように調製して、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物A1を得た。

【0056】

(参考例2) (水圧転写用フィルムB1の作製)

アイセロ化学株式会社製のポリビニルアルコールフィルム(厚さ30μm)をA3サイズにカットし、これに参考例1の硬化性樹脂組成物A1をバーコーターで固形分膜厚20μmになるように塗布した。60℃で2分乾燥して、エネルギー線硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムB1を得た。

【0057】

(参考例3) (水圧転写用フィルムB2の作製)

アイセロ化学株式会社製のポリビニルアルコールフィルム(厚さ30μm)に参考例1の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物A1をグラビアコーティング(7色機刷り)で固形分膜厚8μm(70線グラビア版で2版印刷)になるように印刷した。さらに、その上に、大日本インキ化学工業株式会社製ウレタンインキ(商品名:ユニビアA)で柄層、ベタ層を計4版分重ね印刷した。60℃で乾燥して、活性エネルギー線硬化性樹脂層と装飾層を有する水圧転写用フィルムB2を得た。

【0058】

(参考例4) (水圧転写用フィルムB3の作製)

東洋紡株式会社製の無延伸ポリプロピレンフィルム(30μm)に、大日本インキ製ウレタンインキ(商品名:ユニビアA)を用い、グラビア4色印刷機で木目柄(厚さ3μm)を印刷して印刷フィルムCを得た。

アイセロ化学株式会社製のポリビニルアルコールフィルム(厚さ30μm)に参考例1の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物A1をリップコーティングで固形分膜厚20μmになるように塗布した。60℃で2分乾燥した後、このフィルムの活性エネルギー線硬化性樹脂層と印刷フィルムCの印刷インキ層を合わせて、60℃で加熱ラミネートし、ラミネートしたフィルムを巻き取って保管した。水圧転写に際して、得られたフィルムからポリプロピレンフィルムを剥離し、活性エネルギー線硬化性樹脂層と装飾層を有する水圧転写用フィルムB3を得た。

【0059】

(実施例1)

水槽下部の壁に設けたガラス製の窓と、その窓から水槽内に紫外線を照射できるように備えた80W/cmの出力の高圧水銀ランプを有するアクリル樹脂製の透明な水槽に25℃の温水を入れ、水圧転写用フィルムB1の硬化樹脂層側を上にして水に浮かべた。1分350

0秒後、活性剤（キシレン：MIBK：酢酸ブチル：イソプロパノール5：2：2：1）を40g/m²噴霧し、ABS製自動車内装パネルを水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層面に押しつけながら水中へ沈めて、硬化性樹脂層からなる転写層をABS製自動車内装パネルに水圧転写した。

得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後30秒後に、高圧水銀ランプを3秒間点灯し36mJ/cm²の照射量の紫外線を水圧転写体に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することによりPVAフィルムを除去した後、70℃で30分乾燥し、さらに200mJ/cm²の照射量でUV照射を2回行い、硬化性樹脂層を最終硬化させた。表面平滑性と光沢に優れた成形品を得た。

【0060】

10

（実施例2）

実施例1と同様な方法で、水圧転写用フィルムB1をABS製自動車内装パネルに水圧転写し、得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後30秒後に、高圧水銀ランプを点灯し1mJ/cm²の照射量の紫外線を水圧転写体に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することによりPVAフィルムを除去した後、70℃で30分乾燥し、さらに300mJ/cm²の照射量でUV照射を行い、硬化性樹脂層を最終硬化させた。表面平滑性と光沢に優れた成形品を得た。

【0061】

（実施例3）

実施例1で用いた水圧転写用水槽に30℃の温水を入れ、水圧転写用フィルムB2の装飾層側を上にして水に浮かべた。2分30秒後、実施例1と同じ活性剤を38g/m²噴霧し、A4サイズのプライマー付鋼板を水圧転写用フィルムの装飾層に押しつけながら水中へ沈め、硬化樹脂層と装飾層からなる転写層をプライマー付鋼板に水圧転写した。得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後30秒後に高圧水銀ランプを3秒間点灯し36mJ/cm²の照射量の紫外線を水圧転写体表面に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することによりPVAフィルムを除去した後、70℃で30分乾燥し、さらに200mJ/cm²の照射量でUV照射を2回行い、硬化性樹脂層を最終硬化させた。表面平滑性と光沢に優れた装飾成形品を得た。

【0062】

20

（実施例4）

30

水圧転写区域と、左右の壁と底部に活性エネルギー線照射用のガラス製の窓を設けた照射区域を有するステンレス製の大型水槽に30℃の温水を入れ、装飾層側を上にして水圧転写用フィルムB3を浮かべた。1分30秒後、実施例1と同じ活性剤を40g/m²噴霧し、プライマー付鋼板で成形された石油ファンヒータハウジングを装飾層面に押しつけながら水中へ沈め、硬化樹脂層と装飾層からなる転写層を被転写体に水圧転写した。得られた水圧転写体を水から引き上げることなく水中を照射区域まで移動させ、転写後30秒後に高圧水銀ランプによる6mJ/cm²の照射量の紫外線を前記の窓を通して該水圧転写体に照射した。水圧転写体を水から引き上げ、流水で洗浄することによりPVAフィルムを剥離した後、120℃で30分乾燥し、メタルハライドランプを用いて、300mJ/cm²の照射量のUV照射を行って、最終硬化させた。その結果、優れた表面平滑性と光沢を有する硬化性樹脂層と鮮明な装飾を具備した加飾成形品が得られた。

40

【0063】

（比較例1）

実施例1と同様の水槽と、水圧転写用フィルムB1を用いて、実施例1と同様にABS製自動車内装パネルに硬化性樹脂層を水圧転写した。水圧転写後、実施例1と同様に水洗によってPVAフィルムを除去し、水圧転写体を60℃で30分乾燥してから400mJ/cm²のUV照射を行って硬化樹脂層を硬化させた。

【0064】

（比較例2）

実施例1と同様の水槽を用いて、水圧転写用フィルムB1を用いて、実施例1と同様にA50

B S 製自動車内装パネルに転写層を水圧転写した。得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後 30 秒後に、高圧水銀ランプを用いて 0.2 mJ/cm^2 の照射量の紫外線を水圧転写体に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することにより P V A フィルムを除去した後、 70°C で 30 分乾燥し、さらに 300 mJ/cm^2 の照射量で UV 照射を行い、硬化性樹脂層を最終硬化させ、装飾成形品を得た。

(比較例 3)

実施例 1 と同様の水槽を用いて、水圧転写用フィルム B 1 を用いて、実施例 1 と同様に A B S 製自動車内装パネルに転写層を水圧転写した。得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後 30 秒後に、高圧水銀ランプを用いて 150 mJ/cm^2 の照射量の紫外線を水圧転写体に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することにより P V A フィルムを除去した後、 70°C で 30 分乾燥し、さらに 150 mJ/cm^2 の照射量で UV 照射を行い、硬化性樹脂層を最終硬化させ、装飾成形品を得た。
10

(比較例 4)

実施例 1 と同様の水槽を用いて、水圧転写用フィルム B 1 を用いて、実施例 1 と同様に A B S 製自動車内装パネルに転写層を水圧転写した。得られた水圧転写体を水から引き上げることなく、転写後 30 秒後に、高圧水銀ランプを用いて 300 mJ/cm^2 の照射量の紫外線を水圧転写体に照射した。この水圧転写体を水から引き上げ、水で洗浄することにより P V A フィルムを除去した後、 70°C で 30 分乾燥し、装飾成形品を得た。

【 0065 】

実施例及び比較例で得られた成形品の評価結果を表 1 にまとめた。

20

【 0066 】

【 表 1 】

	紫外線一次照射量 (mJ/ cm ²)	紫外線二次照射量 (mJ/ cm ²)	光沢値	外観	耐引掻き性	耐溶剤性
実施例 1	3 6	4 0 0	8 9	○	H	○
実施例 2	1	3 0 0	9 3	○	H	○
実施例 3	3 6	4 0 0	5 5	○	2H	○
実施例 4	6	4 0 0	9 4	○	2H	○
比較例 1	0	4 0 0	2 3	水洗痕	H	○
比較例 2	0. 2	3 0 0	6 5	水洗痕	H	○
比較例 3	1 5 0	1 5 0	3 6	細かい硬化収縮皺 部分的に やや白濁	H	○~△
比較例 4	3 0 0	0	3 1	全体的に 硬化収縮 部分的に 白濁	H	○~△

10

20

30

【0067】

表1に示したように、実施例で得られた成形物と比べて、比較例1と2で得られた成形物は、硬化樹脂層の保護機能は大きく変わらないものの、表面に水洗痕が見られ、光沢が低く意匠性が低いものであった。比較例3で得られた成形物は活性剤を含んだまま硬化性樹脂層を多量の紫外線で硬化させたため、細かい硬化収縮皺が発生した。さらに、乾燥工程により活性剤が除去されると硬化性樹脂層が部分的に白濁し、外観を損なってしまった。比較例4で得られた成形物は活性剤を含んだまま最終硬化と同等の紫外線で硬化したため、全体に硬化収縮が発生し、水圧転写体の縁部は印刷層ごと収縮してしまった。また、比較例3と同様に乾燥工程の後、硬化性樹脂層が白濁してしまい、外観を損なってしまった。これらの白濁した部分は、耐溶剤性試験後、やや膨れが観察された。

40

【0068】

【発明の効果】

本発明の製造方法は、優れた光沢と表面平滑性を有する硬化樹脂層を有する成形品や、優れた光沢、表面平滑性および鮮明な絵柄模様を有する成形品を提供することができる。また、本発明は優れた光沢と表面平滑性を有する硬化樹脂層を有する成形品や、優れた光沢、表面平滑性および鮮明な絵柄模様を有する成形品の製造に適した水圧転写用水槽、およびそれを用いた水圧転写装置を提供することができる。

50

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 真司

神奈川県相模原市東大沼3-26-7

Fターム(参考) 3B005 EB03 EB05 EB07 EC12 EC13 FA17 FB22 FB33 FF05 FF09
FF10 GA28 GB01 GC03 GD10